

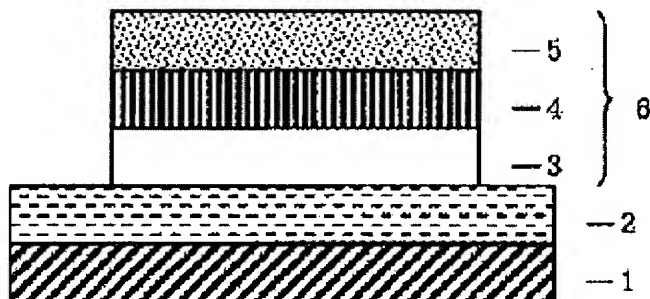
LIGHT EMITTING ELEMENT

Patent number: JP2003100448
Publication date: 2003-04-04
Inventor: MISHIMA MASAYUKI
Applicant: FUJI PHOTO FILM CO LTD
Classification:
- international: H05B33/04; H05B33/14
- european:
Application number: JP20010291392 20010925
Priority number(s):

Abstract of JP2003100448

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a light emitting element, which is excellent in durability and has high luminescence efficiency and luminescence luminosity.

SOLUTION: In the light emitting element, in which a transparent electrode 3, an organic compound layer 4, which contains a luminescence layer at least, and a back electrode 5 are laminated on a substrate 1, it has a moisture absorption layer 2, which contains at least a kind of non-aqueous nature polymer binder and a moisture absorbent in the substrate.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-100448
(P2003-100448A)

(43)公開日 平成15年4月4日(2003.4.4)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
H 0 5 B 33/04		H 0 5 B 33/04	3 K 0 0 7
33/14		33/14	A

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願2001-291392(P2001-291392)

(22)出願日 平成13年9月25日(2001.9.25)

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 三島 雅之

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74)代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

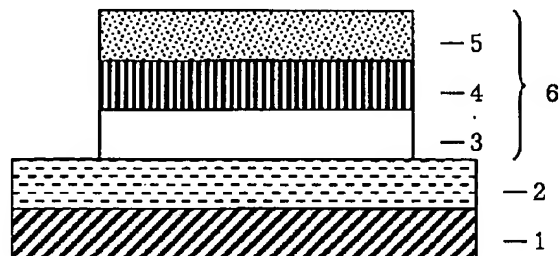
Fターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB13 CA01 CA05
CA06 CB01 EB00 FA01

(54)【発明の名称】 発光素子

(57)【要約】 (修正有)

【課題】耐久性に優れた発光効率、発光輝度の高い発光素子を提供する。

【解決手段】基板1上に透明電極3、少なくとも発光層を含む有機化合物層4及び背面電極5を積層した発光素子において、基板に少なくとも一種の非水性ポリマーバインダーと水分吸収剤を含む水分吸収層2を有することを特徴とする発光素子。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に透明電極、少なくとも発光層を含む有機化合物層及び背面電極を積層した発光素子において、基板に少なくとも一種の非水性ポリマーバインダーと水分吸収剤を含む水分吸収層を有することを特徴とする発光素子。

【請求項2】 水分吸収層が少なくとも一種の水分吸収剤を含んでおり、該水分吸収剤が酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウムから選ばれる少なくとも一種であること特徴とする請求項1記載の発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はフルカラーディスプレイ、バックライト、照明光源等の面光源やプリンター等の光源アレイ等に有効に利用できる発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】有機物質を使用した有機発光素子は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子や書き込み光源アレイとしての用途が有望視され、多くの開発が行われている。一般に有機発光素子は、発光層及び該層を挟んだ一対の対向電極から構成されている。発光は、両電極間に電界が印加されると、陰極から電子が注入され、陽極から正孔が注入される。この電子と正孔が発光層において再結合し、エネルギー準位が伝導体から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

【0003】従来の有機発光素子においては、駆動電圧が高く、発光輝度や発光効率も低いという問題があったが、近年これを解決する技術が種々報告されている。その一例として、有機化合物の蒸着により有機薄膜を形成する有機発光素子が提案されている（アプライド フィジクスレターズ、51巻、913頁、1987年参照）。この有機発光素子の場合、電子輸送材（電子輸送材料）からなる電子輸送層と、正孔輸送材（正孔輸送材料）からなる正孔輸送層との積層二層型の構造を有し、単層型の構造を有する従来の有機発光素子に比べて発光特性が大幅に向上している。この有機発光素子においては、前記正孔輸送材として低分子アミン化合物を用い、前記電子輸送材、兼発光材料として8-キノリノールのAl錯体（Alq）を用いており、発光は緑色である。

【0004】その後、このような蒸着により有機薄膜を形成した有機発光素子が、数多く報告されている（マクロモレキュラー シンポジウム、125巻、1頁、1997年記載の参考文献参照）。しかしながら、この有機発光素子は水分に非常に敏感であり、耐久性悪化の一大要因になっている。有機発光素子内の水分を除去する目的で、封止缶に乾燥剤を設置する方法が提案されている（特開平9-148066）。しかしこの方法では封

止雰囲気内の水分を除去する事は出来るが、基板に含まれている水分が直接素子内に侵入する水分を防ぐ事が出来ず、耐久性改良には限度があった。このように、一層耐久性を向上する手段が強く望まれており、本発明はかかる問題を鑑みより一層耐久性を向上させたものである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来における前記諸問題を解決し、前記要望に応え、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、フルカラーディスプレイ、バックライト、照明光源等の面光源や、プリンター等の光源アレイなどに有効に利用でき、耐久性に優れた発光効率、発光輝度の高い発光素子を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。

<1>基板上に透明電極、少なくとも発光層を含む有機化合物層及び背面電極を積層した発光素子において、基板に少なくとも一種の非水性ポリマーバインダーと水分吸収剤を含む水分吸収層を有することを特徴とする発光素子である。

<2>水分吸収層に少なくとも一種の水分吸収剤を含んでおり、該水分吸収剤が酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウムから選ばれる少なくとも一種であること特徴とする前記<1>記載の発光素子である。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の発光素子は、基板上に透明電極、少なくとも発光層を含む有機化合物層及び背面電極を積層した発光素子であり、基板上に水分吸収層を設ける。図1に本発明における発光素子の概略図を示した。図1において、1は基板、2は水分吸収層、3は透明電極、4は有機化合物層、5は背面電極を示す。水分吸収層2は透明電極3、有機化合物層4、背面電極5からなる発光積層体6と基板1の間又は基板1の外側（透明電極と反対側）に設けてもよく、また発光積層体6が設置されない部分にも基板上に水分吸収層2を設ける事が出来る。このようにする事により、基板1に最初から含まれていた水分が発光積層体6に直接侵入する事を避ける事ができ、大幅に耐久性を向上させる事が可能となる。

【0008】本発明で使用する基板は有機化合物層から発せられる光を散乱又は減衰させないことが好ましい。その具体例としては、ジルコニア安定化イットリウム（YSZ）、ガラス等の無機材料、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステルやポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、アリルジギリコールカーボネート、ポリイミド、ポリシクロ

オレフィン、ノルボルネン樹脂、ポリ(クロロトリフルオロエチレン)等の有機材料が挙げられる。有機材料の場合、耐熱性、寸法安定性、耐溶剤性、電気絶縁性、及び加工性に優れていることが好ましい。

【0009】前記基板の形状、構造、大きさ等については、特に制限はなく、発光素子の用途、目的等に応じて適宜選択することができる。一般的には、前記形状としては、板状である。前記構造としては、単層構造であってもよいし、積層構造であってもよく、また、単一部材で形成されていてもよいし、2以上の部材で形成されていてもよい。

【0010】前記基板は、無色透明であってもよいし、有色透明であってもよいが、前記発光層から発せられる光を散乱あるいは減衰等させることがない点で、無色透明で有る事が好ましい。

【0011】前記基板には、その表面又は裏面(前記透明電極側)に透湿防止層(ガスバリア層)を設けることができる。前記透湿防止層(ガスバリア層)の材料としては、窒化珪素、酸化珪素などの無機物が好適に用いられる。該透湿防止層(ガスバリア層)は、例えば、高周波スパッタリング法などにより形成することができる。前記熱可塑性基板には、さらに必要に応じて、ハードコート層、アンダーコート層などを設けてもよい。

【0012】本発明の水分吸収層に使用される水分吸収剤としては、たとえば、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化カルシウム、硫酸ナトリウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、五酸化燐、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化銅、フッ化セシウム、フッ化ニオブ、臭化カルシウム、臭化バナジウム、Li、Na、K、Be、Mg、Ca、Sr、Ba等の金属、モレキュラーシーブ、ゼオライト、等を挙げることができる。

【0013】中でも、水分吸収量が多く、不可逆であり、透明であるという点から、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウムから選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。

【0014】本発明の水分吸収層の設置方法は特に限定される事はなく、蒸着法やスパッタ法等の乾式法、塗布法、印刷法等の湿式法いずれの方法もとる事ができる。湿式法の場合、必要に応じてポリマーバインダー中に溶剤と共に分散させ塗布する事ができる。この場合、非水性(疎水性)のポリマーバインダーが用いられる。用いられるポリマーバインダーとしては用いられる有機溶剤に溶解するものであれば特に限定されることがなく、水に不溶であることが好ましく、たとえば 必要に応じて用いられる電氣的に不活性なポリマーバインダーとしては、例えば、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニ

レンオキシド、ポリブタジエン、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド、トリアセチルセルロース、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール等を挙げることができる。

【0015】前記ポリマーバインダー中に分散された水分吸収剤(または水分と反応する材料)の水分吸収剤層全質量中の比率は10質量%以上90質量%以下である事が好ましく、さらに好ましくは20質量%以上90質量%以下である。これよりも少ないと、水分を吸収する能力が低下し、これよりも多いと製膜状態が悪くなる。

【0016】本発明の水分吸収層の膜厚は特に限定される事はないが、0.01 μ m以上、1mm以下である。さらに好ましくは0.05 μ m以上0.5mm以下である。これよりも薄いと、水分を吸収する能力が低下し、これよりも厚いと有機化合物層から発せられる光を減衰するおそれがある。

【0017】以下に本発明の発光積層体(有機化合物層、透明電極、背面電極)について、詳細に説明する。

【0018】—有機化合物層—

本発明において、前記有機化合物層は、少なくとも一層の発光層を含有する。

—有機化合物層の構成—

前記有機化合物層の前記発光素子における形成位置としては、特に制限はなく、該発光素子の用途、目的に応じて適宜選択することができるが、前記透明電極上に又は前記背面電極上に形成されるのが好ましい。この場合、該有機化合物層は、前記透明電極又は前記背面電極上の前面又は一面に形成される。前記有機化合物層の形状、大きさ、厚み等については、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

【0019】具体的な層構成としては、透明電極/発光層/背面電極、透明電極/発光層/電子輸送層/背面電極、透明電極/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/背面電極、透明電極/正孔輸送層/発光層/背面電極、透明電極/発光層/電子輸送層/電子注入層/背面電極、透明電極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/電子注入層/背面電極等が挙げられる。

【0020】—発光層—

本発明に用いられる発光層は、少なくとも一種の発光材(発光材料)からなり、必要に応じて正孔輸送材、電子輸送材、ホスト材(ホスト材料)を含んでも良い。本発明に用いられる発光材としては特に限定されることはなく、蛍光発光性化合物または燐光発光性化合物であれば用いることができる。例えば蛍光発光性化合物としては、ベンゾオキサゾール誘導体、ベンゾイミダゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、スチリルベンゼン誘導体、ポリフェニル誘導体、ジフェニルブタジエン誘導

体、テトラフェニルブタジエン誘導体、ナフタルイミド誘導体、クマリン誘導体、ペリレン誘導体、ペリノン誘導体、オキサジアゾール誘導体、アルダジン誘導体、ピラリジン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ビススチリルアントラセン誘導体、キナクリドン誘導体、ピロロピリジン誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、スチリルアミン誘導体、芳香族ジメチリデン化合物、8-キノリノール誘導体の金属錯体や希土類錯体に代表される各種金属錯体、ポリチオフェン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体等の高分子化合物等が挙げられる。発光層は上述した材料の一種または2種以上からなる単層構造であってもよいし、同一組成または異種組成の複数層からなる多層構造であってもよい。

【0021】燐光発光性化合物としては特に限定されることはないが、オルトメタル化金属錯体、又はボルフィリン金属錯体が好ましい。

【0022】前記オルトメタル化金属錯体とは、例えば山本明夫著「有機金属化学—基礎と応用—」150頁、232頁、裳華房社（1982年発行）やH.Yersin著「Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds」71～77頁、135～146頁、Springer-Verlag社（1987年発行）等に記載されている化合物群の総称である。該オルトメタル化金属錯体を含む前記有機化合物層は、高輝度で発光効率に優れる点で有利である。

【0023】前記オルトメタル化金属錯体を形成する配位子としては、種々のものがあり、上記文献にも記載されているが、その中でも好ましい配位子としては、2-フェニルピリジン誘導体、7,8-ベンゾキノリン誘導体、2-(2-チエニル)ピリジン誘導体、2-(1-ナフチル)ピリジン誘導体、2-フェニルキノリン誘導体等が挙げられる。これらの誘導体は必要に応じて置換基を有しても良い。前記オルトメタル化金属錯体は、前記配位子のほかに、他の配位子を有していてもよい。

【0024】本発明で用いるオルトメタル化金属錯体はInorg.Chem. 1991年, 30号, 1685頁, 同1988年, 27号, 3464頁, 同1994年, 33号, 545頁, Inorg.Chim.Acta 1991年, 181号, 245頁, J.Organomet.Chem. 1987年, 335号, 293頁, J.Am.Chem.Soc. 1985年, 107号, 1431頁, 等、種々の公知の手法で合成することができる。前記オルトメタル化錯体の中でも、三重項励起子から発光する化合物が本発明においては発光効率向上の観点から好適に使用することができる。また、ボルフィリン金属錯体の中ではボルフィリン白金錯体が好ましい。前記燐光発光性の化合物は1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。また、前記蛍光発光性化合物と燐光発光性化合物を同時に用いても良い。本発明においては、発光輝度、発光効率の点から、前記燐光発光性化合物を用いることが好ましい。

【0025】前記正孔輸送材としては、低分子正孔輸送材、高分子正孔輸送材いずれも用いることができ、陽極から正孔を注入する機能、正孔を輸送する機能、陰極から注入された電子を障壁する機能のいずれかを有しているものであれば限定されることはなく、例えば以下の材料を挙げることができる。カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリーラルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリーラルアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、ジラザン誘導体、芳香族第三アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリデン系化合物、ボルフィリン系化合物、ポリシラン系化合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール)誘導体、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー、ポリチオフェン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体等の高分子化合物等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。前記正孔輸送材の前記発光層における含有量としては0～99.9質量%が好ましく、さらに好ましくは0～80質量%である。前記電子輸送材としては電子を輸送する機能、陽極から注入された正孔を障壁する機能のいずれかを有しているものであれば制限されることはなく例えば以下の材料を挙げることができる。トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、フルオレノン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー、ポリチオフェン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体等の高分子化合物を挙げることができる。前記電子輸送材の前記発光層における含有量としては0～99.9質量%が好ましく、さらに好ましくは0～80質量%である。

【0026】前記ホスト材（化合物）とは、その励起状態から前記蛍光発光性化合物または燐光発光性の化合物へエネルギー移動が起こり、その結果、該蛍光発光性または燐光発光性の化合物を発光させる機能を有する化合物のことである。前記ホスト材としては励起子エネルギーを発光材にエネルギー移動できる化合物ならば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、具体

的にはカルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、芳香族第三アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリデン系化合物、ポルフィリン系化合物、アントラキノジメタン誘導体、アントロン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、カルボジイミド誘導体、フルオレニリデンメタン誘導体、ジスチリルピラジン誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、フタロシアニン誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする金属錯体に代表される各種金属錯体ポリシラン系化合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール)誘導体、アニリン系共重合体、チオフエンオリゴマー、ポリチオフエン等の導電性高分子オリゴマー、ポリチオフエン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体等の高分子化合物等が挙げられる。

【0027】前記ホスト化合物は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。前記ホスト化合物の前記発光層における含有量としては0~99.9質量%が好ましく、さらに好ましくは0~99.0質量%である。

【0028】その他の成分としては、特に本発明においては発光層には必要に応じて、電気的に不活性なポリマーバインダーを用いることができる。必要に応じて用いられる電気的に不活性なポリマーバインダーとしては、例えば、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリブタジエン、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール等を挙げることができる。前記発光層が前記ポリマーバインダーを含有していると、該発光層を湿式製膜法により容易にかつ大面積に塗布形成することができる点で有利である。

【0029】—他の有機化合物層—
本発明においては、必要に応じて他の有機化合物層を設けてもよい。例えば透明電極と発光層の間に正孔注入層や正孔輸送層、発光層と背面電極との間に電子輸送層や電子注入層を設けてもよい。

【0030】正孔輸送層、正孔注入層には、前記正孔輸

送材が、電子輸送層、電子注入層には前記電子輸送材が好適に用いられる。

【0031】—有機化合物層の形成—

前記有機化合物層は、蒸着法やスパッタ法等の乾式製膜法、ディッピング、スピンコート法、ディップコート法、キャスト法、ダイコート法、ロールコート法、バーコート法、グラビアコート法等の湿式製膜法いずれによっても好適に製膜することができる。

【0032】なかでも、前記湿式製膜法による塗布形成の場合、前記有機化合物層を容易に大面積化することができ、高輝度で発光効率に優れた発光素子が低コストで効率よく得られる点で有利である。なお、これらの製膜法の種類の選択は、該有機化合物層の材料に応じて適宜おこなうことができる。前記湿式製膜法により製膜した場合は、製膜した後、適宜乾燥を行うことができ、該乾燥の条件としては特に制限はないが、塗布形成した層が損傷しない範囲の温度等を採用することができる。

【0033】前記有機化合物層を前記湿式製膜法で塗布形成する場合、該有機化合物層には、バインダー樹脂を添加することができる。この場合、該バインダー樹脂としてはポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリブタジエン、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタールなどが挙げられる。これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0034】前記有機化合物層を湿式製膜法により塗布形成する場合、該有機化合物層の材料を溶解して塗布液を調整する際に用いられる溶剤としては、特に制限はなく、前記正孔輸送材、前記オルトメタル化錯体、前記ホスト材、前記ポリマーバインダー等の種類に応じて適宜選択することができる。例えば、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、n-プロピルメチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸n-ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、γ-ブチロラクトン、炭酸ジエチル等のエステル系溶剤、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶剤、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶剤、ジメチルスルホキシド、水等が挙げられる。

【0035】なお、前記塗布液における固形分量溶剤に対する固形分量としては、特に制限はなく、その粘度も湿式製膜方法に応じて任意に選択することができる。

【0036】—透明電極—

前記透明電極としては、通常、前記有機化合物層に正孔を供給する陽極としての機能を有していればよく、その形状、構造、大きさ等については特に制限はなく、発光素子の用途、目的に応じて、公知の電極の中から適宜選択することができる。前記透明電極を陰極として機能させることもでき、この場合、前記背面電極を陽極として機能させるようにすればよい。

【0037】前記透明電極の材料としては、例えば、金属、合金、金属酸化物、有機導電性化合物、またはこれらの混合物を好適に挙げられ、仕事関数が4.0eV以上の材料が好ましい。具体例としては、アンチモンやフッ素等をドーパした酸化錫(ATO、FTO)、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウム錫(ITO)、酸化亜鉛インジウム(IZO)等の半導性金属酸化物、金、銀、クロム、ニッケル等の金属、さらにこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物または積層物、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロールなどの有機導電性材料、およびこれらとITOとの積層物などが挙げられる。

【0038】前記透明電極は例えば、印刷方式、コーティング方式等の湿式方式、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理的方式、CVD、プラズマCVD法等の化学的方式、などの中から前記材料との適性を考慮して適宜選択した方法に従って前記基板上に形成することができる。例えば、前記透明電極の材料として、ITOを選択する場合には、該透明電極の形成は、直流あるいは高周波スパッタ法、真空蒸着法、イオンプレーティング法等に従って行うことができる。また前記透明電極の材料として有機導電性化合物を選択する場合には湿式製膜法に従って行うことができる。

【0039】前記透明電極の前記発光素子における形成位置としては、特に制限はなく、該発光素子の用途、目的に応じて適宜選択することができるが、前記基板上に形成されるのが好ましい。この場合、該透明電極は、前記基板における一方の表面の全部に形成されていてもよく、その一部に形成されていてもよい。

【0040】なお、前記透明電極のパターニングは、フォトリソグラフィーなどによる化学的エッチングにより行ってもよいし、レーザーなどによる物理的エッチングにより行ってもよく、また、マスクを重ねて真空蒸着やスパッタ等をして行ってもよいし、リフトオフ法や印刷法により行ってもよい。

【0041】前記透明電極の厚みとしては、前記材料により適宜選択することができ、一概に規定することはできないが、通常10nm～50μmであり、50nm～20μmが好ましい。前記透明電極の抵抗値としては、 $10^3\Omega/\square$ 以下が好ましく、 $10^2\Omega/\square$ 以下がより好ましい。前記透明電極は、無色透明であっても、有色透

明であってもよく、該透明電極側から発光を取り出すためには、その透過率としては、60%以上が好ましく、70%以上がより好ましい。この透過率は、分光光度計を用いた公知の方法に従って測定することができる。

【0042】なお、前記透明電極については、沢田豊監修「透明電極膜の新展開」シーエムシー刊(1999)に詳述があり、これらを本発明に適用することができる。耐熱性の低いプラスチック基材を用いる場合は、ITOまたはIZOを使用し、150℃以下の低温で製膜した透明電極が好ましい。

【0043】—背面電極—

前記背面電極としては、通常、前記有機化合物層に電子を注入する陰極としての機能を有していればよく、その形状、構造、大きさ等については特に制限はなく、発光素子の用途、目的に応じて、公知の電極の中から適宜選択することができる。前記背面電極を陽極として機能させることもでき、この場合、前記透明電極を陰極として機能させるようにすればよい。

【0044】前記背面電極の材料としては、例えば、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、これらの混合物などが挙げられ、仕事関数が4.5eV以下のものが好ましい。具体例としてはアルカリ金属(たとえば、Li、Na、K、Cs等)、アルカリ土類金属(たとえばMg、Ca等)、金、銀、鉛、アルミニウム、ナトリウム—カリウム合金、リチウム—アルミニウム合金、マグネシウム—銀合金、インジウム、イッテルビウム等の希土類金属、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいが、安定性と電子注入性とを両立させる観点からは、2種以上を好適に併用することができる。

【0045】これらの中でも、電子注入性の点で、アルカリ金属やアルカリ土類金属が好ましく、保存安定性に優れる点で、アルミニウムを主体とする材料が好ましい。前記アルミニウムを主体とする材料とは、アルミニウム単独、又はアルミニウムと0.01～10質量%のアルカリ金属若しくはアルカリ土類金属との合金若しくは混合物(例えば、リチウム—アルミニウム合金、マグネシウム—アルミニウム合金など)をいう。

【0046】なお、前記背面電極の材料については、特開平2-15595号公報、特開平5-121172号公報に詳述されている。

【0047】前記背面電極の形成法は、特に制限はなく、公知の方法に従って行うことができる。例えば、印刷方式、コーティング方式等の湿式方式、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等の物理的方式、CVD、プラズマCVD法等の化学的方式、などの中から前記材料との適性を考慮して適宜選択した方法に従って前記基板上に形成することができる。例えば、前記背面電極の材料として、金属等を選択する場合には、その1種又は2種以上を同時又は順次にスパッタリング法等に従って行うことができる。

【0048】なお、前記背面電極のパターニングは、フォトリソグラフィなどによる化学的エッチングにより行ってもよいし、レーザーなどによる物理的エッチングにより行ってもよく、また、マスクを重ねて真空蒸着やスパッタ等をして行ってもよいし、リフトオフ法や印刷法により行ってもよい。

【0049】前記背面電極の前記発光積層体における形成位置としては、特に制限はなく、該発光素子の用途、目的に応じて適宜選択することができるが、前記有機化合物層上に形成されるのが好ましい。この場合、該背面電極は、前記有機化合物層上の全部に形成されていてもよく、その一部に形成されていてもよい。また、前記背面電極と前記有機化合物層との間に前記アルカリ金属又は前記アルカリ土類金属のフッ化物等による誘電体層を0.1～5nmの厚みで挿入してもよい。なお、該誘電体層は、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等により形成することができる。

【0050】前記透明電極の厚みとしては、前記材料により適宜選択することができ、一概に規定することはできないが、通常10nm～5μmであり、50nm～1μmが好ましい。前記背面電極は、透明であってもよいし、不透明であってもよい。なお、透明な背面電極は、前記背面電極の材料を1～10nmの厚みに薄く製膜し、更に前記ITOやIZO等の透明な導電性材料を積層することにより形成することができる。

【0051】—その他の層—

その他の層としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、保護層などが挙げられる。前記保護層としては、例えば、特開平7-85974号公報、同7-192866号公報、同8-22891号公報、同10-275682号公報、同10-106746号公報等に記載のものが好適に挙げられる。前記保護層は、前記発光積層体において、その最表面に、例えば、前記基材、前記透明電極、前記有機化合物層、及び前記背面電極がこの順に積層される場合には、該背面電極上に形成され、前記基材、前記背面電極、前記有機化合物層、及び前記透明電極がこの順に積層される場合には、該透明電極上に形成される。前記保護層の形状、大きさ、厚み等については、適宜選択することができ、その材料としては、水分や酸素等の発光素子を劣化させ得るものを該発光素子内に侵入乃至透過させるのを抑制する機能を有していれば特に制限はなく、例えば、酸化珪素、二酸化珪素、酸化ゲルマニウム、二酸化ゲルマニウム、等が挙げられる。

【0052】前記保護層の形成方法としては、特に限定はなく、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、分子センエビタキシ法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、コーティング法、印刷法、転写法などが挙げられ

る。

【0053】更に、本発明においては、前記発光積層体における各層への水分や酸素の侵入を防止する目的で、封止層を設けるのも好ましい。前記封止層の材料としては、例えば、テトラフルオロエチレンと少なくとも1種のモノマーとを含む共重合体、共重合主鎖に環状構造を有する含フッ素共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリユリア、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン及びジクロロジフルオロエチレンから選択される2種以上の共重合体、吸水率1%以上の吸水性物質、吸水率0.1%以下の防湿性物質、In、Sn、Pb、Au、Cu、Ag、Al、Ti、Ni等の金属、MgO、SiO、SiO₂、Al₂O₃、GeO、NiO、CaO、BaO、Fe₂O₃、Y₂O₃、TiO₂等の金属酸化物、MgF₂、LiF、AlF₃、CaF₂等の金属フッ化物、パーフルオロアルカン、パーフルオロアミン、パーフルオロエーテル等の液状フッ素化炭素、液状フッ素化炭素に水分や酸素を吸着する吸着剤を分散させたもの、などが挙げられる。

【0054】さらに本発明においては、封止容器と発光素子の間の空間に水分吸収剤または不活性液体を設けることができる。水分吸収剤としては、特に限定されることはないが例えば酸化バリウム、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化カルシウム、硫酸ナトリウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、五酸化燐、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化銅、フッ化セシウム、フッ化ニオブ、臭化カルシウム、臭化バナジウム、モレキュラーシーブ、ゼオライト、酸化マグネシウム等を挙げることができる。不活性液体としては、特に限定されることはないが例えば、パラフィン類、流動パラフィン類、パーフルオロアルカンやパーフルオロアミン、パーフルオロエーテル等のフッ素系溶剤、塩素系溶剤、シリコンオイル類が挙げられる。

【0055】本発明の発光素子は、前記透明電極と前記背面電極との間に直流（必要に応じて交流成分を含んでもよい）電圧（通常2ボルト～40ボルト）、又は直流電流を印加することにより、発光を得ることができる。本発明の発光素子の駆動については、特開平2-148687号、同6-301355号、同5-29080号、同7-134558号、同8-234685号、同8-241047号、米国特許5828429号、同6023308号、日本特許第2784615号、等に記載の方法を利用することができる。

【0056】

【実施例】以下に、本発明の発光素子の実施例について説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

【0057】（実施例1）酸化バリウム20g、ポリカ

ーボネートZ樹脂（パンライトTS2020、帝人化成製）10g、メチルエチルケトン／トルエン（混合溶剤、30／70容積比）100gを混合し、ボールミルで24時間混練して水分吸着層用の塗布液を作成した。0.5mm厚み、2.5cm角のガラス基板にこの塗布液を用いて、乾燥膜厚が100 μ mになるように塗設した。この上にI₂O₃含有率が95質量%であるITOターゲットを用いて、DCマグネトロンスパッタ（条件：基材温度100℃、酸素圧1 \times 10⁻³Pa）により、透明電極としてのITO薄膜（厚み0.2 μ m）を形成した。ITO薄膜の表面抵抗は10 Ω /□であった。

【0058】次に、前記透明電極を形成した基板を洗浄容器に入れ、IPA洗浄した後、これにUV-オゾン処理を30分おこなった。この透明電極上に正孔輸送層として、N,N'-ジナフチル-N,N'-ジフェニルベンジジンを真空蒸着法にて1nm/秒の速度で0.04 μ m設けた。この上に燐光発光材であるオルトメタル錯体としトリス（2-フェニルピリジル）イリジウム錯体およびホスト材として、4,4'-N,N'-ジカルバゾールビフェニルをそれぞれ0.1nm/秒、1nm/秒の速度で共蒸着して、0.024 μ mの発光層を得た。さらにその上に、電子輸送材として2,2',2''-(1,3,5-ベンゼントリイル)トリス[3-(2-メチルフェニル)-3H-イミダゾ[4,5-b]ピリジン]を1nm/秒の速度で蒸着して0.024

μ mの電子輸送層を設けた。

【0059】さらにこの電子輸送層上にパターンニングしたマスク（発光面積が5mm \times 5mmとなるマスク）を設置し、蒸着装置内でマグネシウム：銀＝10：1（モル比）を0.25 μ m蒸着し、銀を0.3 μ m蒸着して背面電極を形成した。前記透明電極（陽極として機能する）及び前記背面電極より、それぞれアルミニウムのリード線を結線し、発光積層体を形成した。このものを、アルゴンガスで置換したグローブボックス内に入れ、ステンレス製の封止缶および紫外線硬化型の接着剤（XN R6493T、長瀬チバ製）を用いて封止し、本発明の発光素子を得た。

【0060】該発光素子を用いて、以下の方法で評価した。東洋テクニカ製ソースメジャーユニット2400型を用いて、直流電圧を有機EL素子に印加し発光させた。その時の最高輝度をL_{max}、L_{max}が得られた時の電圧をV_{max}とした。さらに200Cd/m²時の発光効率を(η_{200})、2000Cd/m²時の発光効率を外部量子効率(η_{2000})として表1に示した。また、この発光素子を85℃、95%RHの条件で、30日放置し、30日保存後の発光性能を測定して、耐久性を試験した。該条件で30日保存した後のL_{max}、V_{max}、 η_{200} 、 η_{2000} を表1に示した。

【0061】

【表1】

		L_{max} (C d / m ²)	V_{max} (V)	η_{200} (%)	η_{2000} (%)
実施例 1	初期	86000	12	18.4	16.3
	30日後	85000	12	18.0	15.9
実施例 2	初期	82000	12	18.0	15.8
	30日後	81000	12	17.5	15.0
実施例 3	初期	84000	12	17.8	15.4
	30日後	82000	12	17.2	15.0
実施例 4	初期	88000	12	18.0	15.5
	30日後	5600	20	17.4	15.0
比較例 1	初期	68000	12	16.1	12.7
	30日後	12000	18	10.2	6.4

【0062】（実施例2）実施例1において、酸化バリウムの代わりに酸化カルシウムを用いる以外は実施例1と同じ方法で発光素子を作成し、実施例1と同じ方法で評価した。その結果を表1に示した。

【0063】（実施例3）実施例1において、酸化バリ

ウムの代わりに酸化ストロンチウムを用いる以外は実施例1と同じ方法で発光素子を作成し、実施例1と同じ方法で評価した。その結果を表1に示した。

【0064】（実施例4）実施例1において、酸化バリウムの代わりに酸化マグネシウムを用いる以外は実施例

1と同じ方法で発光素子を作成し、実施例1と同じ方法で評価した。その結果を表1に示した。

【0065】(比較例1) 0.5mm厚み、2.5cm角のガラス基板に、 In_2O_3 含有率が95質量%であるITOターゲットを用いて、DCマグネトロンスパッタ(条件：基材温度100℃、酸素圧 $1 \times 10^{-3} \text{Pa}$)により、透明電極としてのITO薄膜(厚み0.2 μm)を形成した。ITO薄膜の表面抵抗は $10 \Omega/\square$ であった。このようにして水分吸収層の無い基板の上にITO透明電極層を設けた。以後、実施例1と同じ方法で発光素子を作成し、実施例1と同じ方法で評価した。その結果を表1に示した。これらの結果からわかるように基板上に水分吸収層を設けた発光素子は耐久性が大幅に向上していることがわかる。

【0066】

【発明の効果】本発明によると、従来における前記諸問題を解決することができ、フルカラーディスプレイ、バ

ックライト等の面光源やプリンター等の光源アレイなどに有効に利用でき、非水性ポリマーバインダーを用いることから素子に水分を寄せつけず、耐久性が極めて優れ、かつ発光輝度、発光効率が極めて高い発光素子を提供することができる。さらに、非水性ポリマーバインダーを用いることで、素子製造時において塗布し易く乾燥性がよい等の製造適性がよく、発光素子の発光性能が劣化しにくい。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の発光素子の断面図の一例

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 水分吸収層
- 3 透明電極
- 4 有機化合物層
- 5 背面電極
- 6 発光積層体

【図1】

